

CONTRIBUTION AU DOSAGE DU SODIUM DANS LE LAIT

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON
ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 13 FÉVRIER 1953
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR VÉTÉRINAIRE

par

Georges TREILLE

Né le 31 Mai 1929 à LYON (Rhône)



IMPRIMERIE DES BEAUX-ARTS
CAMILLE ANNEQUIN, 19, RUE ROUX-SOIGNAT, LYON

—
1953

TREILLE (Georges)

Contribution au dosage du sodium
dans le lait.

Lyon, Imprimerie des Beaux-Arts,
C. Annequin, 1953. In-8, 52 pages.

**(Thèse Vétérinaire, Lyon, 1952-
53, N° 28)**

TREILLE (Georges)

Contribution au dosage du sodium
dans le lait.

Lyon, Imprimerie des Beaux-Arts,
C. Annequin, 1953. In-8, 52 pages.

**(Thèse Vétérinaire, Lyon, 1952-
53, N° 28).**

TREILLE (Georges)

Contribution au dosage du sodium
dans le lait.

Lyon, Imprimerie des Beaux-Arts,
C. Annequin, 1953. In-8, 52 pages.

**(Thèse Vétérinaire, Lyon, 1952-
53, N° 28).**

TREILLE (Georges)

Contribution au dosage du sodium
dans le lait.

Lyon, Imprimerie des Beaux-Arts,
C. Annequin, 1953. In-8, 52 pages.

**(Thèse Vétérinaire, Lyon, 1952-
53, N° 28).**

CONTRIBUTION
AU DOSAGE DU SODIUM
DANS LE LAIT

ÉCOLE NATIONALE VÉTÉRINAIRE DE LYON

Directeur M. JUNG.
Professeurs honoraires.. MM. BASSET.
DOUVILLE.

PROFESSEURS

Physique, Chimie et Toxicologie, Pharmacie.....	MM. TAPERNOUX
Anatomie descriptive des animaux domestiques, Téra- tologie	TAGAND.
Physiologie, Thérapeutique générale, Matière médi- cale	JUNG.
Histologie et Embryologie, Anatomie pathologique, Inspection des viandes.....	LUCAM.
Parasitologie et maladies parasitaires, Zoologie appli- quée, Botanique, Clinique des maladies parasitaires.	EUZEBY.
Pathologie médicale des Equidés et des Carnivores, Séméiologie et Propédeutique, Jurisprudence vété- rinaire, Médecine légale, Clinique médicale.....	BRION.
Pathologie chirurgicale, Séméiologie, Médecine opé- ratoire et ferrure, Clinique chirurgicale.....	COLLET.
Pathologie bovine, ovine, porcine, caprine, Maladies des oiseaux de basse-cour, Séméiologie, Médecine opératoire, Obstétrique, Cliniques spéciales.....	CUNY.
Maladies microbiennes, Police sanitaire, Microbiologie et Pathologie générale, Clinique spéciale.....	GORET.
Zootecnie et appréciation des animaux domestiques, Aliments du bétail, Agronomie et Hygiène des ani- maux, Economie rurale.....	JEAN-BLAIN.

CHEFS DE TRAVAUX

MM. BARONE, Agrégé, FERRANDO, Agrégé, BERTRAND, Agrégé,
JOUBERT, Agrégé, MAGAT, BOST, COULON, FERNEY, FLACHAT

ASSISTANTS

MM. COTTEREAU, VALENTIN

MEMBRES DU JURY

MM. GABRIELLE, Président ; TAPERNOUX, JUNG, Assesseurs.

La Faculté de Médecine et l'Ecole Vétérinaire déclarent que les opinions émises dans
les dissertations qui leur sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs
auteurs et qu'elles n'entendent leur donner ni approbation ni improbation.

CONTRIBUTION AU DOSAGE DU SODIUM DANS LE LAIT

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 13 FÉVRIER 1953

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR VÉTÉRINAIRE

par

Georges TREILLE

Né le 31 Mai 1929 à LYON (Rhône)



IMPRIMERIE DES BEAUX-ARTS
CAMILLE ANNEQUIN, 19, RUE ROUX-SOIGNAT, LYON

—
1953



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA SŒUR

A MES AMIS

A Monsieur le Professeur GABRIELLE
de la Faculté de Médecine de Lyon

Qui nous a fait le grand honneur d'accepter
la présidence du Jury de notre Thèse.
Hommage respectueux.

A Monsieur le Professeur TAPERNOUX
de l'Ecole Nationale Vétérinaire de Lyon

Témoignage de notre profonde reconnaissance
pour les conseils éclairés qu'il nous a toujours
prodigués.

A Monsieur le Professeur JUNG
Directeur de l'Ecole Nationale Vétérinaire de Lyon

Qui nous a fait le grand honneur d'accepter de
faire partie de notre Jury de Thèse.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553221_0086

INTRODUCTION

L'étude du dosage du sodium dans le lait peut sembler digne d'intérêt pour plusieurs raisons. La connaissance du taux de cet élément dans un des principaux liquides biologiques a un certain intérêt théorique. Les applications pratiques qui peuvent en découler concernent la santé publique.

L'addition de produits à réaction basique au lait, destinée à empêcher la coagulation de la caséine sous l'influence de la fermentation lactique, est une fraude fréquente en été, où les conditions climatiques sont éminemment favorables à une telle fermentation. Les produits utilisés le plus souvent dans ce but sont le carbonate de sodium, la soude caustique, et, dans la majorité des cas, le bicarbonate de sodium. Ainsi que l'a montré Commény (14), cette addition de produits inoffensifs par eux-mêmes aux doses où ils sont employés, à un aliment, peut avoir des conséquences graves pour la santé de l'homme en général, et des nourrissons en particulier : cette fraude est dangereuse, car elle conserve au lait son aspect normal, tout en permettant une pullulation microbienne que la fermentation lactique empêchait. Deux groupes de moyens peuvent être employés à sa recherche : l'étude de l'acidité du lait, et le dosage direct du sodium, le taux moyen de cet élément étant connu (E. Barthe et L. Dufilho (5). La méthode officielle consiste à rechercher l'alcalinité des cendres provenant de 25 centimètres cubes de lait : ses résultats sont parfois d'interprétation délicate et imprécis.

Nous avons appliqué au dosage du sodium dans le lait une méthode colorimétrique, que MM. A. Tapernoux et Magat, à l'Ecole Nationale Vétérinaire de Lyon, ont mise au point.

Avant de passer à l'exposé de cette méthode, dans son application au lait, il nous a semblé utile de donner un très bref aperçu des principaux modes de dosage du sodium, sans chercher à donner une bibliographie complète, en nous attachant plus longuement aux méthodes basées sur l'acétate triple d'uranyle, magnésium et sodium et surtout sur sa colorimétrie.

Nous tenons à remercier M. le Professeur Tapernoux de nous avoir accueilli dans son laboratoire avec la plus grande bienveillance durant nos quatre années d'études et tout particulièrement pour avoir mis à notre disposition les moyens de réaliser ce travail expérimental.

Nos remerciements vont aussi à Mlle Gonnet, ingénieur-chimiste, et à M. Magat, Chef de Travaux, pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS RAPPEL HISTORIQUE

Le dosage du sodium dans les milieux biologiques est assez difficile, car cet élément est en faibles proportions dans des milieux complexes. Aussi, pendant longtemps se contenta-t-on de doser le chlore, et de déduire la quantité de sodium correspondante : la méthode couramment employée utilisait, après minéralisation ou défécation du liquide biologique examiné, un réactif au nitrate d'argent. En 1923, Porcher (57), étudiant la composition du lait, fit remarquer qu'un dosage par voie humide était préférable, la calcination entraînant des pertes, par volatilisation des chlorures, qui atteignaient 71 %. Il pensait que les ions Cl^- n'étaient pas seuls en cause, que l'intervention des ions CO_3H^- était fort possible, les deux tiers environ de l'acide carbonique du lait étant salifié par du sodium. En outre, il citait Böggild disant qu'« il serait plus exact de parler de l'ion Cl^- (et non du chlorure de sodium), car il peut être salifié par du potassium ». Le dosage direct de ce dernier élément montrait que le chlorure correspondant atteignait environ 0,90 gramme par litre. Il donnait les chiffres suivants :

Cendres	9-10 o/oo
ClK	0,83-0,92 g/l.
ClNa	0,95-1,09 g/l.
CO ³ H Na	0,25 g/l.

Ainsi, en l'absence d'une méthode directe de dosage du sodium, on était réduit à une connaissance approximative du taux de cet élément. Un dosage direct suppose son isolement de la solution complexe où il se trouve, sous forme d'un composé insoluble caractérisé d'une manière ou d'une autre, ou bien encore l'intervention de techniques aboutissant à un dosage immédiat, sans isolement préalable.

Les principales méthodes employées au dosage du sodium

Nous rappellerons très brièvement quelques-uns des principaux travaux effectués, qu'ils utilisent des sels insolubles ou des méthodes directes.

Pyroantimoniate. - En 1921, B. Kramer, F. Tisdall et J. Hopkins (39) proposent un dosage par pesée du pyroantimoniate de sodium, obtenu au moyen du sel de Freury, et dont le poids est 11,08 fois supérieur à celui du sodium qui lui a donné naissance. Richter et Quittner (62) font des dosages sur le sang, le liquide cérébro-spinal (1922). On propose un dosage volumétrique de ce sel (H. Müller (49), 1923) ; B. Kramer et H. Gittleman (37), 1923) ; W.-E. Poud (56), 1925).

Cobalto nitrite. - En 1921, B. Kramer et J. Hopkins (38) essayent d'isoler le sodium sous forme de cobalto-nitrate. Cette méthode ne semble pas avoir été suivie.

Sulfate. - En 1928, A. Policard et D. Pellet (55) essayent de doser le sodium dans les milieux biologiques par cette méthode. En 1931, G.-W. Collins (13) signale l'irrégularité des résultats obtenus. En 1933, H. Remy et R. Siegmund (61) reprennent ces travaux.

Chloroplatinate. - Cette méthode est introduite par R.-E. Neidig et W.-B. Bollen (52), 1927. Peters et Van Slyke (54) emploient une détermination gravimétrique globale du sodium et du potassium grâce aux sulfates et au chloroplatinate.

Déhydroxytartarate. - L'acide déhydroxytartarique fut employé au dosage du sodium par A.-P. Oratov (53), 1928, et par Radzy et Woods (59), 1933.

Oxalate. - L'oxalate d'ammonium est étudié comme réactif du sodium par Winkler (68), puis J. Meyerfeld (47) en 1925, et N. Schoorl (64) en 1926.

Spectrographie. - L'étude de l'intensité des radiations spécifiques du sodium permet un dosage rapide, précis. On peut citer, parmi les auteurs qui ont étudié ce procédé W.-M. Jansen, J. Heyer et C. Richter (31), O.-S. Duffenbach, F.-H. Wiley et J.-S. Owens (17), 1935 ; M.-A. Leclère (43), 1938.

Mais ce sont les méthodes utilisant les acétates triples d'uranyle qui ont connu les développements les plus importants.

Le dosage du sodium par les acétates d'uranyle

En 1884, Streng (66) étudie un acétate triple d'uranyle, magnésium et sodium, et indiquait la possibilité de l'employer au dosage du sodium.

Mibolié Stako S. (48), qui examine cette possibilité, conclut son étude en disant que les acétates d'uranyle, double ou triple, sont inutilisables, du fait de leur faculté de varier de compositions selon les conditions où s'effectuent les réactions.

Le 9 avril 1923, A. Blanchetière (7) fait connaître un réactif et une méthode permettant un dosage du sodium sous forme de sel de Streng. Son réactif a la composition suivante :

Solution A	{	Acétate d'uranyle.....	100 gr.
		Acide acétique.....	60 gr.
		Eau distillée.... Q. s. pour	1.000 cc.
Solution B	{	Acétate de magnésium....	333 gr.
		Acide acétique.....	60 gr.
		Eau distillée.... Q. S. pour	1.000 cc.

Ces deux solutions étaient mélangées à parties égales au moment de l'emploi, le volume total étant 10 fois supérieur à celui de la solution de sodium. Blanchetière attribue au sel de Streng un poids moléculaire de 1552, et la formule suivante :



Il signale que le magnésium peut être remplacé par du cuivre (Rammelsberg) (60), du zinc, du cadmium (Croth) (28) et du thorium, du manganèse, du calcium, du mercure, du plomb, lesquels donnent des cristaux isomorphes, auxquels il attribue une formule identique. Le sel de Streng doit être lavé avec le réactif lui-même, car il n'est pas stable en présence des solutions A ou B, puis avec de l'alcool à 95°, où il lui semble insoluble. Il l'isole sur creuset de Gooch. Enfin, il indique la nécessité d'éliminer l'acide phosphorique, et étudie trois méthodes de séparation. Sur des solutions de chlorure de sodium, par gravimétrie, il obtient une précision variant de 0 à 3,73 %.

Presque aussitôt, L.-M. Kolthoff (35) signale que l'addition de 2 centimètres cubes d'alcool éthylique pour 10 gouttes du réactif de Blanchetière accroît considérablement la rapidité de la réaction. Par la suite, il étudie un réactif uranyl-zincique, pour une réaction qualitative d'abord, puis un dosage sous forme d'acétate triple d'uranyle, zinc, sodium.

Des réactifs à base d'acétate d'uranyle sont encore proposés dans les années suivantes :

— acétates d'uranyle et de cobalt (E.-C. Caley et W.-M. Foulk (10), 1929) ;

— acétate d'uranyle et de nickel (Feldsten et Ward (22), 1931) ;

— acétate d'uranyle et de manganèse (Tao Chen Chang et Chao Lun Tseng (67), 1934).

En 1928, Laudat (42), dans une étude comparative des procédés de Kramer et Tisdall, et de Blanchetière, met en évidence des précipitations parasites dues à la trop forte concentration du réactif en acétate d'uranyle, et ramène celle-ci à 7,33 %, ce qui correspond à la saturation de la solution à 15°. Il étudie aussi plusieurs procédés de minéralisation des substances organiques.

Le 28 février 1930, E. Kahane (33), dans une publication sur le dosage du sodium par la méthode à l'uranyle, conclut à l'emploi d'un réactif uranyl-magnésien en solution alcoolique, donnant rapidement tout le sel de Streng susceptible de se former. Ce réactif étant d'ailleurs plus commode et plus précis que les autres du fait de la faible solubilité de l'acétate triple correspondant, qui ressort du tableau suivant (Erb (19), in E. Kahane).

Acétates triples	Solubilités %	
	dans l'eau	dans l'alcool
Uranyl-magnésien	3,818	0,025
Uranyl-zincique	4,850	0,039
Uranyl-cobaltique	4,025	0,042

Le réactif de Kahane est à la base de la méthode que nous exposons, et nous avons utilisé largement cette publication (19) pour l'étude des propriétés du sel de Streng, de son isolement. En 1932, E. Kahane et R. Dumont (34) font connaître leurs recherches sur le dosage du sodium dans les milieux biologiques. En 1935, E. Kahane (33) étudie un réactif uranyl-magnésien en solution acétique à 90 %, mais c'est le réactif uranyl-magnésien en solution hydro-alcoolique qui reste classique, et est à peu près seul utilisé, dans les pays de langue française du moins.

CHAPITRE II

LE SEL DE STRENG SON OBTENTION - SON ISOLEMENT

LE RÉACTIF DE KAHANE

C'est en additionnant une solution de sodium d'une quantité convenable de ce réactif que l'on obtient l'acétate triple d'uranyle, magnésium et sodium, appelé encore sel de Streng correspondant.

La composition de ce réactif, classique, est la suivante :

Acétate d'uranyle.....	32 gr.
Acétate de magnésium.....	100 gr.
Acide acétique.....	20 cc.
Alcool à 90°.....	500 cc.
Eau distillée.....	Q. S. pour 1.000 cc.

Pour le préparer, on dissout les acétates dans 300 centimètres cubes environ d'eau distillée, en chauffant au bain de sable ; on ajoute ensuite l'alcool à 90°, l'acide acétique, et complète au volume indiqué. La saturation en sodium est « réalisée grâce aux impuretés des produits commerciaux employés », il faut le filtrer avant son emploi, pour éliminer le sel triple formé en excès (Kahane).

La coloration jaune clair du réactif se change, par exposition à la lumière, en une coloration verdâtre due aux ions uraneux : il

importe donc de le conserver en flacon coloré placé à l'obscurité, ou au moins à l'abri de la lumière solaire directe (Kahane). A cette modification peut s'ajouter une estérification de l'acide acétique par l'alcool, après un certain temps; il vaut mieux, par conséquent, ne pas le conserver longtemps, et n'en préparer que de petites quantités (A. Krassilchik) (40).

CONSTITUTION ET PROPRIÉTÉS PRINCIPALES DU SEL DE STRENG

Sa formule, établie par Kahane après obtention par le réactif hydro-alcoolique et séchage à 110° pendant dix minutes, est la suivante :



Le poids moléculaire correspondant est 66,66 fois supérieur à celui du sodium qui y rentre, il est de 1533,18 ; l'intérêt d'un tel composé pour un dosage gravimétrique est évident. L'eau de cristallisation s'élimine par chauffage au-dessus de 130°, entièrement. A 120° la molécule ne contient plus que six molécules d'eau (F. Allen, H. Weiland, E. Hille) (1).

Il cristallise selon le système octaédrique (Nau). Ils ont une coloration vert-jaunâtre, les plus gros sont tétraédriques (Blanchetière).

L'étude de la solubilité de l'acétate triple dans différents liquides, importante pour la constitution du réactif uranyl-magnésien, l'est également pour déterminer quels seront les meilleurs liquides de lavage du précipité formé.

Il est insoluble dans l'acétate d'éthyle acétique (Hoffmann et Osgood) (30), dans l'alcool isoamylique, l'éther, l'éther de pétrole (Muntoni) (50).

Il est soluble dans l'eau : un litre d'eau à 20° en dissout 60 grammes (Kahane).

Il est soluble dans l'alcool, en quantités variables selon le degré de l'alcool considéré. On peut citer les chiffres suivants :

Alcools	Solubilités
A. absolu.	8 $\mu\text{g/cc.}$ (M. Arnoux)
A. à 95°...	20 $\mu\text{g/cc.}$ (M. Arnoux) 0,1 mg/35 cc. (A. Krassilchik)
A. à 70°...	introduit une erreur de 4,67 % (Blanchetière)
A. à 40°...	introduit une erreur de 18 % (Blanchetière)

Conséquences pratiques.

La précipitation du sel de Streng, lente en milieu aqueux, d'où une erreur possible par défaut, compensée par la sursaturation du réactif de Blanchetière, est rapide et complète en milieu hydro-alcoolique (I.-M. Kolthoff). Selon Kahane, « la précipitation est pratiquement totale en une demi-heure »; on l'amorce en frottant les parois du récipient avec un agitateur. Selon E.-R. Caley et C.-W. Foulk, cette précipitation exige une agitation énergique et soutenue.

Pour qu'elle soit totale, il faut qu'il y ait un grand excès de réactif par rapport à la solution de sodium, afin d'éviter que l'appauvrissement du milieu en acétates d'uranyle et de magnésium ne provoque une dissolution partielle de l'acétate triple formé. On éviterait, par la même occasion, l'adsorption de sodium sur les premiers cristaux apparus (A. Krassilchik). Selon Blanchetière, il faut que le volume du réactif soit 10 fois supérieur à celui de la solution de sodium. Pour Kahane, une telle proportion est encore suffisante lorsque ladite solution est décimale; il estime, de façon plus générale, qu'il faut 2,5 centimètres cubes de réactif pour 1 milligramme de sodium ou 1 centimètre cube de solution.

Le lavage du précipité de sel de Streng est nécessaire pour le débarrasser des traces d'acétates d'uranyle et de magnésium apportées par le réactif. On fait habituellement un premier lavage avec le réactif lui-même, afin que tout le sodium soit sous forme d'acétate triple. Pour les lavages suivants, on a proposé assez récemment l'utilisation des liquides où il est insoluble, déjà cités, et celle de l'acide acétique saturé d'acétate triple (Graham, Chen) (26). Mais c'est l'alcool qui est couramment employé malgré certains inconvénients.

La solubilité de l'acetate triple y étant trop grande, « l'alcool dilué ne peut être employé au lavage » (Blanchetière). Puisque « la solubilité dans l'alcool à 95° n'est pas négligeable il y a intérêt à ne pas prolonger sans nécessité les lavages » (Kahane).

On peut effectuer les lavages avec le réactif, puis de l'alcool à 95°, et enfin de l'alcool à 95° saturé d'acétate triple (A. Krassilchik). Il y a même avantage à employer pour ce dernier lavage de l'alcool à 95° saturé aux quatre cinquièmes seulement de sel de Streng, afin d'éviter que les traces d'acétates d'uranyle et de magnésium subsistant ne précipitent le sel de sa solution alcoolique (M. Arnoux et Mlle J. Coulomb (3). C'est cette technique que nous avons adoptée.

Causes d'erreur.

Outre les erreurs de manipulation — « la cause d'erreur la plus fréquente provient d'une mauvaise filtration », disait Blanchetière —, il peut y avoir des erreurs dûes :

— à la substitution au magnésium et au sodium, dans l'acétate triple, de divers cations ;

— à la précipitation de substances étrangères.

Au sodium peuvent se substituer du potassium et du lithium, mais seulement lorsque leur concentration dépasse 25 grammes par litre. Au magnésium peuvent se substituer du zinc, du strontium, du nickel, du cobalt, du manganèse, du cuivre, du cadmium, du thorium, du plomb, lorsque leur concentration est importante, de l'ordre de 10 % (Charlot et Bézier) (12).

L'alcool précipite de leurs solutions aqueuses les substances suivantes : sulfate de calcium, sulfate de plomb, perchlorate de potasse, perchlorate d'ammonium, et, au cas où leur concentration est supérieure à 10 %, le sulfate de magnésium et le sulfate d'ammonium (E. Kahane et R. Dumont) (34).

Enfin, il peut se former, éventualité la plus gênante, à partir d'ions phosphoriques et arséniques, et de l'acétate d'uranyle du réactif, un précipité de phosphate et d'arséniate d'uranyle (Blanchetière).

CHAPITRE III

COMPOSITION DU LAIT CONSÉQUENCES SUR LE DOSAGE DU SODIUM DANS CELUI-CI

Il importe d'étudier la composition du milieu où l'on se propose d'effectuer le dosage du sodium, en l'occurrence le lait, et d'examiner les conséquences que peut entraîner cette constitution.

Le lait est une émulsion de matières grasses dans une solution colloïdale de protéines, dont le liquide intermicellaire est constitué par une solution vraie de substances électrolytes ou non (Porcher). C'est dire qu'il contient des substances organiques et des constituants minéraux, dont certains sont combinés aux matières organiques (phosphore, calcium) mais subsistent après élimination des dites matières. Voici, exprimés en grammes par litre de lait, leur répartition, selon divers auteurs (in Rochaix et Tabernoux) (63).

Simonnet	W.-M. Clark	Thieulin et Vuillaume
Cl 1	K ² O 1,8	PO ⁴ 2,4
S 0,340	Na ² O 0,72	Ca 1,5
P 0,900	CaO 1,78	K 1,4
K 1,500	MgO traces	Cl 1,0
Na 0,500	P ² O ⁵ 2	Na 0,6
Ca 1,250	Cl 1	SO ⁴)
Mg 0,120	SO ³ 0,11	CO ³) 0,6
Fe 0,00095		Mg)
Cu 0,0004		
Mn 0,0003		
Zn 0,003		

Il y a donc essentiellement des phosphates, chlorures, sulfates, de calcium, potassium et sodium. L'indice du chlore est voisin de 1 gramme par litre, celui du sodium est tenue habituellement pour proche de 0,5 gramme par litre. Il faut rappeler que certaines substances anormales peuvent se trouver dans le lait, apportées accidentellement par l'alimentation, ou par des médications : l'arsenic est une de celles-là.

Il n'y a pas à craindre dans l'isolement du sodium sous forme d'acétate triple, de substitutions au sodium ou au magnésium, car les quantités de substances gênantes sont relativement faibles.

La présence d'ions SO_4^{--} et Ca^{++} peut permettre de penser que la gravimétrie sera faussée en excès par la précipitation de sulfate de calcium, cette erreur étant peu importante par rapport à la masse d'acétate triple correspondant au sodium.

C'est du fait d'ions phosphoriques que les erreurs les plus importantes pourraient venir : le phosphate d'uranyle, insoluble dans l'alcool et dans l'eau, d'aspect gélatineux, et susceptible de troubler toutes les méthodes de caractérisation du sel de Streng. Des erreurs analogues peuvent provenir de la présence éventuelle dans le lait d'ions arséniques ; mais en règle générale on peut les négliger, surtout s'il s'agit de laits de mélanges.

De la constitution chimique du lait découlent certaines obligations : il faudra éliminer les matières organiques, qui retiennent beaucoup d'éléments minéraux et faussent les réactions, ainsi que les ions phosphoriques, ou le phosphate d'uranyle formé.

Elimination des matières organiques.

C'est un temps délicat du dosage. On peut choisir entre deux groupes de méthodes : par défécation, et par destruction.

La défécation est employée sur les liquides biologiques : on cherche à précipiter les molécules organiques, et à les éliminer simplement, par filtration. On peut employer des solutions d'alcool et d'acétone, l'acide trichloracétique. Pour déféquer les échantillons de lait sur lesquels ils dosaient le sodium, E. Barthe et L. Du-filho (5) utilisaient une solution d'acide chlorhydrique dilué. Cette méthode simple, pratique, a quelques inconvénients : les matières organiques précipitées peuvent retenir des éléments minéraux, et il peut subsister de petites molécules organiques capables d'influer sur les réactions.

La destruction des matières organiques peut se faire selon deux modes : par voie humide, et par voie sèche.

Par voie humide, on emploie des substances oxydantes, certains acides, l'eau oxygénée, le permanganate de potassium : on y ajoute l'action de la chaleur.

On emploie le plus souvent les acides nitriques (Carius), sulfurique (Kjeldhal), perchlorique (E. Kahane). On peut combiner l'action de plusieurs de ces substances.

E. Kahane et Mlle R. Dumont étudièrent ce mode de destruction en vue du dosage du sodium par le réactif à l'uranyle. Ils essayèrent une destruction sulfo-nitro-perchlorique, grâce au mélange suivant :

Acide nitrique	3
Acide sulfurique .	1
Acide perchlorique	5

Par chauffage, on élimine d'abord l'acide nitrique, puis l'acide perchlorique. Pour chasser l'acide sulfurique, il faut augmenter la température : il se produit alors des « surchauffes » ayant pour conséquence la formation de phosphates difficilement solubles englobant du sodium, d'où des erreurs par défaut. Le procédé qu'ils adoptèrent finalement fut une destruction nitro-perchlorique, les deux acides agissant successivement : après élimination de l'acide nitrique ils ajoutaient l'acide perchlorique, l'attaque étant « moins vive que celle qui a lieu lorsqu'on n'utilise pas d'acide nitrique ». Ils obtenaient une liqueur perchlorique, « ce qui est avantageux car la plupart des perchlorates sont solubles dans l'alcool étendu ». Nous rappellerons toutefois que les perchlorates de potassium et d'ammonium sont précipités par l'alcool de leur solution aqueuse, ce qui risque de fausser la gravimétrie.

Toutes ces méthodes sont assez lentes et ne dispensent pas, pour éliminer l'excès de réactif, d'un chauffage à température assez élevée.

Dans la destruction des matières organiques par voie sèche, c'est la chaleur qui est l'agent principal. La calcination est de prime abord séduisante par sa simplicité. Mais elle amène la volatilisation de certains éléments : arsenic, soufre, antimoine. Le phosphore ne serait pas subimé mais changé en méta et pyrophosphates (E. Ernst et I. Barasits) (20). Les haogènes et haogénures sont éliminés en proportion importante pouvant atteindre 71 % selon Porcher ; ce qui pourra causer des erreurs considérables.

La calcination est appliquée aux produits préalablement desséchés, la température maximum doit rester assez basse, il faut obtenir des cendres blanches pour éviter des pertes par adsorption. Laudat expérimenta sur du sérum « selon la technique d'Aubel et Mauriac » le four restant noir, la calcination durant alors 48 heures : il dit avoir obtenu de bons résultats en calcinant au four à moufle, à la température du rouge cerise. Barthe et Dufilho appliquèrent sans doute au lait des procédés analogues.

Pour éviter les pertes de sodium, on peut le fixer par l'acide sulfurique, avant de procéder à la calcination. Cette technique a été employée avec succès par M. Arnoux et Mlle J. Coulomb, sur le sérum sanguin.

Elimination du phosphore.

Il faut éviter que du phosphate d'uranyle se trouve finalement dans l'acétate triple. Il n'est pas nécessaire de s'en préoccuper, pour le sérum sanguin, car le phosphate d'uranyle qui pourrait se former est en quantité relativement faible (Laudat). Pour le lait, il vaut mieux éliminer soit les ions phosphoriques (Barthe et Dufilho), soit le phosphate d'uranyle formé, car dans ce milieu le phosphore est un élément assez abondant. Blanchetière, puis E. Kahane et Mlle R. Dumont, examinèrent en détail différents procédés d'élimination. Nous nous contenterons de les citer très brièvement.

— **Phosphate ferrique** (Gérard (25), (Crabar (27) in E. Kahane et R. Dumont) : la filtration est difficile, ce précipité retient du sodium.

— **Phosphate de zinc** (Charlot et Bézier) : il semble couramment employé à l'heure actuelle.

— **Phosphate triplombique** (Bougault et Cattelain (8), in E. Kahane et R. Dumont) : obtenu à chaud il ne provoque pas de pertes en sodium, et « l'excès de plomb ne gêne nullement ».

— **Phosphate tricalcique** (Butler et Tuthill (9) in E. Kahane et R. Dumont) : obtenu à chaud, après double précipitation, il permet de très bons résultats.

— **Phosphate ammoniaco-magnésien** (Fiske (23), in Blanchetière, E. Kahane et R. Dumont) : le précipité est cristallin, lourd, de filtration facile, ne retient aucune trace de sodium.

— **Phosphate magnésien** (E. Kahane et R. Dumont) : d'obtention aisée, il ne retient qu'une très faible partie du sodium.

— **Phosphate d'uranyle** (R. Fresenius (24) et R. Schwartz (65), in Blanchetière, E. Kahane et R. Dumont) : obtenu par addition de la liqueur A du réactif de Blanchetière, ou du réactif de Kahane, et filtration après quinze minutes. Une fraction non négligeable du sodium est retenue, sans doute à cause de la précipitation d'acétate triple, éliminé lors de cette filtration.

Il est plus simple, lorsqu'on ne veut pas faire une mesure gravimétrique, de profiter de l'insolubilité du phosphate d'uranyle dans l'eau. Par conséquent, après action du réactif sur la solution de sodium, isolement du sel de Streng, et du phosphate d'uranyle correspondant, on dissout l'acétate triple dans de l'eau distillée, une filtration suffisant alors à éliminer le composé gênant.

CHAPITRE IV

PROTOCOLES DE DOSAGE UTILISANT UN ACÉTATE TRIPLE

Nous citerons indifféremment ceux qui utilisent un acétate uranyl-zincique et ceux qui utilisent un acétate uranyl-magnésien, les acétates triples étant isomorphiques, de constitution très proche, de propriétés identiques, et surtout les dosages étant basés sur la masse totale du précipité obtenu, ou la présence du groupement uranyle dans celui-ci à de très rares exceptions près. Nous citerons également les résultats obtenus dans leur application au dosage du sodium dans les milieux biologiques, plus particulièrement dans le lait. Ces procédés ressortent de la gravimétrie, la volumétrie, la potentiométrie, la polarographie, la néphélométrie, la colorimétrie.

Gravimétrie. - C'est le procédé qu'emploie Blanchetière, profitant de la fixité de la formule de l'acétate triple, et de son poids moléculaire très élevé, qui permettent une détermination précise d'un poids de sodium même faible.

En 1926, E. Barthe et L. Dufilho l'appliquent aux eaux minérales, aux laits utilisant le réactif de Blanchetière. Pour les eaux minérales et le lait de vache, ils utilisent la défécation à chaud par l'acide chlorhydrique dilué, neutralisé ensuite par l'eau ammoniacale, et la précipitation à chaud des ions phosphoriques par la liqueur A du réactif.

« Le dosage du sodium dans des laits normaux provenant d'une ou plusieurs vaches (leur) a donné des chiffres variant de 0,345 à 0,484 gramme par litre ». Ils n'ont jamais trouvé plus de 0,50 gr.

par litre, correspondant à un indice de chlore de 1,5 gramme. « Dans un troupeau de vaches hollandaises, la moyenne du sodium était de 0,345 gramme par litre, et dans un troupeau de vaches normandes, cette moyenne était de 0,445 gramme par litre. » Pour les laits de jument et de femme ils utilisèrent aussi comme mode d'élimination des matières organiques, après dessiccation, la calcination « avec toutes les précautions nécessaires ». Ils signalaient l'intérêt pratique de tels dosages : « chaque fois qu'un dosage du sodium dans du lait excédera 0,50 gramme, ledit lait sera considéré comme additionné d'un sel de sodium... Cette méthode permet de déceler l'addition de bicarbonate de sodium dans le lait, fraude qui a des conséquences désastreuses quand ce lait sert à l'alimentation des nourrissons ».

Pour utiliser cette méthode, le volume du prélèvement doit être relativement important, et il importe d'éviter la précipitation de toute substance étrangère, qui fausserait par excès la gravimétrie.

Méthodes volumétriques.

Elles utilisent le plus souvent la présence du groupement uranyle. Elles sont assez nombreuses: méthodes iodométrique (R. Lang et G. Mück (41), alcalimétrique (J.-T. Dobbinş et R.-M. Byrd (16), ou basées sur l'oxydo-réduction (Nau (51), Kahane (33), I.-M. Kolthoff et J.-M. Linguane (36)), ou sur la formation d'orthoxyquinoate d'uranyle (M. Arnoux et Mlle J. Coulomb (3)).

Oxydo-réduction de l'acétate triple. - L'acétate triple étant mis en solution sulfurique étendue, on réduit l'uranium à l'état d'ion U^{4+} , par action du zinc à 60°, combinée à un barbotage d'air. On dose l'uranium au moyen d'un réactif oxydant qui amène l'ion U^{4+} à l'état d'ion U^{6+} . Le schéma du dosage, selon Nau, est le suivant.

$SO_4^2- UO_2^2- \rightarrow (SO_4^2-)_2 U$ (par action de Zn à 60° en milieu sulfurique).
 $(SO_4^2-)_2 U \rightarrow SO_4^2- UO_2^2-$ par action du réactif oxydant).

Nau utilisa le permanganate de potasse en solution à N/20, Kahane le même réactif, en solution décijnormale. I.-M. Kolthoff et R.-M. Linguane se servent de bichromate de potasse en solution décijnormale, en présence de diphénylamine ou de diphénylbenzidine. Toutes ces méthodes sont sensibles, permettent le dosage de traces d'uranium, mais leur fidélité est discutée car on n'est

jamais certain que tout l'uranium se trouve à l'état tétravalent. « La réduction peut être perturbée sous l'influence de divers facteurs : température, durée de l'opération, pureté de l'agent employé » (M. Arnoux et Mlle J. Coulomb).

Microdosage volumétrique par l'oxyquinoléine (M. Arnoux et Mlle J. Coulomb).

Le principe de la méthode est le suivant : « on précipite le sodium à l'état d'acétate triple d'uranyle, magnésium et sodium. Après avoir isolé le précipité, on le redissout dans l'eau, et précipite l'uranium par l'oxyquinoléine en milieu acétique. Le précipité de 8-oxyquinoléate d'uranyle est recueilli, lavé, redissout dans l'acide chlorhydrique concentré, et l'on dose par bromométrie l'oxyquinoléine libérée ».

Cette technique, appliquée à du sérum sanguin en partant de prises de 0,1 centimètre cube, correspondant à des quantités de sodium comprises entre 100 et 450 microgrammes, après destruction des matières organiques par attaque sulfurique puis incinération, aboutit à une précision de l'ordre de 1 %, dans des conditions satisfaisantes.

Nous passerons sous silence les méthodes potentiométrique D.-T. Ewing et Wilson (21), polarographique (C. Carruthers (11), néphélométrique (F.-K. Lindsay, D.-G. Braithwater et J.-S. d'Amico (44) qui ne semblent pas avoir été appliquées à des produits biologiques. Par contre, nous verrons un peu plus attentivement les principales méthodes colorimétriques.

— **Colorimétrie de l'uranyle** (D.-R. Mac Cormick et W.-E. Carlson (45) : en solution aqueuse, les acétates triples ont une coloration jaunâtre due au groupement uranyle. Lorsque la concentration est assez forte, on peut étudier l'absorption en lumière bleue, de longueur d'onde comprise entre 4.000 et 4.650 Angströms, réalisant une détermination à 5 % près.

— **Colorimétrie de l'uranium** (Arnold et Pray (3) : l'acétate triple correspondant à une quantité de sodium comprise entre 0,2 et 2 milligrammes est dissout dans de l'eau, à laquelle on ajoute du carbonate d'ammonium (6 cc. de solution à 10 %) et de l'eau oxygénée à 10 volumes (6 cc.). La coloration obtenue est examinée dans l'appareil de Dubosq, en lumière de 5.200 Angströms.

— **Colorimétrie en présence d'acide sulfosalicylique** (M.-C. Daruël et B.-S. Walker (15) : la coloration obtenue ne suit pas

exactement la loi de Beer mais elle se montre reproductible, et stable. L'erreur maximum serait de 1 %.

— **Colorimétrie en présence de citrate de sodium** (L. Jendrasik et M. Holász, 32) : l'acétate triple étant dissout dans une solution de citrate de sodium à 20 %, il se développe une coloration jaune que les auteurs examinent au photomètre de Pulfrisch.

— **Colorimétrie en présence de salicylate de sodium** (A. Elias, 18) : l'acétate triple étant mis en solution aqueuse avec du salicylate de sodium à 2 %, la mesure se fait par comparaison.

— **Colorimétrie après addition de ferrocyanure de potassium.**

En 1927, H.-K. Barrenschéen et Mlle L. Messiner (4) donnent le principe de cette méthode. Après avoir mis l'acétate triple en solution acétique diluée, ils ajoutent une solution de ferrocyanure à 20 %. La coloration brunâtre obtenue, qu'ils mesurent par comparaison avec un témoin, est due à une suspension de ferrocyanure d'uranyle suffisamment stable pour ne donner ni trouble ni floculation, même après plusieurs heures.

L'année suivante, Leif T. Poulsson (58) étudia un dosage colorimétrique basé sur ce principe, mais s'attacha surtout à perfectionner l'obtention de l'acétate triple, employant pour les lavages de l'alcool à 99-100° et des microfiltres.

En 1928, H. Bénard et Mlle M. Tissier (6) examinent cette réaction de façon très détaillée et aboutissent aux conclusions suivantes :

— l'intensité de la teinte est maximum pour les concentrations en acide acétique comprises entre 0,4 et 5 % ;

— elle croît avec la concentration en ferrocyanure de potassium, mais si cette concentration dépasse 2,5 %, le ferrocyanure d'uranyle menace de flocculer ;

— entre de larges limites, l'intensité de la teinte obtenue est proportionnelle à la concentration en ions uranyle, donc en sodium.

Ils préconisent le réactif suivant :

Ferrocyanure de potassium.....	1 gr.
Acide acétique cristallisé.....	1 gr.
Eau distillée.....	Q. S. pour 100 cc.

préparé extemporanément, employé à parties égales avec une solution d'acétate triple correspondant à environ 0,66 %, soit 1 milligramme de sodium dans 100 cc., la concentration du ferrocyanure de potassium étant finalement de 0,5 %, celle d'acide acétique de 1 %. La mesure était faite par comparaison avec un témoin préparé extemporanément avec une solution à 1 % d'acétate triple.

En 1934, Malyarov et Youdenitch (46) étudient un procédé voisin : dissolvant l'acétate triple en milieu acétique à 2 %, ils le dosent colorimétriquement après addition de ferrocyanure de potassium en quantité suffisante.

Le 3 avril 1948, Maurice Herbain (29) publie ses recherches sur « le dosage photométrique du sodium par évaluation différentielle de l'uranium précipité à l'état de sel de Streng ». Il utilise :

- 5 cc. d'une solution d'acétate triple à 0,25-2 o/oo ;
- 5 cc. d'une solution extemporanée à 1 % de ferrocyanure de potassium et 2 % d'acide acétique glacial.

Il effectue la mesure colorimétrique à l'électrophotomètre de Meunier, après 30 minutes de repos, en cuve de 1 centimètre d'épaisseur avec l'écran vert foncé (43), où « l'absorption reste fixe pendant deux ou trois heures », alors qu'avec l'écran bleu (49) elle lui semble « augmenter rapidement en fonction du temps », par suite de « l'oxydation progressive du ferrocyanure en excès, le ferricyanure formé absorbant plus dans le bleu que dans le vert ». La concentration en sel triple doit correspondre à un poids de sodium compris entre 5 et 25 microgrammes dans 5 cc., la courbe représentative est une droite, et 280 divisions du tambour correspondent à 25 microgrammes de sodium.

Cette sensibilité extrême lui ayant semblé inutilisable eu égard aux moyens habituels d'isolement du sel de Streng, il recherche l'uranium apporté en excès par le réactif, effectuant un dosage différentiel, en solution pure. Nous résumerons ses conclusions :

- la sensibilité n'est pas considérable : 1 division pour 20 microgrammes ;
- le seuil d'utilisation est assez élevé : on ne peut guère descendre au-dessous de 100 microgrammes dans 2 cc. de la prise d'essai. Toutefois, la quantité correspondante en sel triple est de

6,6 mg., « quantité vraiment faible pour permettre un isolement facile et complet par les moyens analytiques courants » ;

— les éléments phosphoriques pouvant produire des précipitations parasites sont très gênants.

Telles sont les méthodes qui ont servi de bases au nouveau procédé que nous avons employé ici.

SECONDE PARTIE

PRINCIPE

Après avoir isolé, grâce au réactif de Kahane, le sodium contenu dans un certain volume de lait, sous forme de sel de Streng, on effectue le dosage colorimétrique de celui-ci en utilisant le réactif de M. Tissier et H. Bénard, en solution très diluée, examinée à l'électrophotomètre de Meunier.

On espère ainsi pouvoir utiliser la grande sensibilité du dosage photométrique direct, mise en évidence par Maurice Herbain.

Les temps principaux seront les suivants :

- destruction de la matière organique ;
- formation et isolement du sel de Streng ;
- réaction colorée ;
- photométrie.

Volume du prélèvement initial.

Il est fonction :

- de la quantité de sodium, estimée approximativement à 0,5 g/l. ;
- de la nécessité de détruire les matières organiques, ce qui est plus facile sur un faible volume ;
- de l'homogénéité de l'échantillon, qui peut avoir été conservé longtemps ;

des possibilités d'isolement du sel triple ;
de la sensibilité du procédé utilisé.

En tenant compte de tous ces facteurs, nous avons choisi de prélever 5 centimètres cubes de lait, afin surtout d'avoir une idée valable du contenu moyen, lorsque l'échantillon a été conservé longtemps et qu'il est d'aspect hétérogène.

CHAPITRE PREMIER

DESTRUCTION DES MATIÈRES ORGANIQUES

La minéralisation par voie humide a été essayée, en utilisant le mélange sulfo-perchlorique de Lematte :

Acide sulfurique	3,5 cc.
Acide perchlorique	6,5 cc.

On l'employait à parties égales avec 1 cc. de lait, placé dans un tube à centrifuger, en chauffant doucement d'abord, puis plus fortement pour éliminer l'acide sulfurique en excès. Le tube était rincé avec de l'eau ammoniacale à 10 %; éliminée par chauffage. Ce procédé est d'exécution assez longue, et délicate; il y a, au début, du fait de l'acide perchlorique, des réactions assez violentes, avec risques de projections; d'autre part, on n'est pas dispensé d'un chauffage énergique.

La minéralisation par calcination a été finalement adoptée.

Pratiquée sans précautions, elle entraîne des pertes en chlorures, et en sodium. A basse température, ces pertes ne sont pas notables. Il semble préférable d'ajouter l'échantillon d'acide sulfurique concentré, ce qui a un double avantage; il y a un début de minéralisation pendant la dessiccation, et fixation du sodium sous forme de sulfate, stable en principe jusqu'à 1.050°; ainsi les pertes sont très réduites, et le temps de calcination diminué. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une température maximum de 500°. Voici le détail des opérations nécessaires.

On mesure à l'aide d'une pipette, 5 cc. de lait, que l'on place dans une coupelle. On y ajoute 0,1 cc. d'acide sulfurique, et sèche à l'étuve réglée à 100°, pendant une douzaine d'heures. Il ne semble pas que la substance constituant la coupelle ait une grosse importance. Le même lait, après dosage en coupelles de platine et de silice, ayant donné des résultats ne différant que de 2,5 %, ce qui est dans l'ordre de précision de cette méthode.

La calcination est effectuée dans un four à moufle, la température oscillant entre 450 et 500° pendant trois heures environ, de façon à obtenir des cendres blanches. Si la calcination était incomplète, il risquerait de se produire des pertes par adsorption sur les particules de charbon. Un tel traitement aboutit à l'élimination de certains ions : chlore, acide carbonique, acide sulfurique en excès.

La vérification expérimentale de la valeur de ce mode d'incinération a été faite sur une solution de soude décimale, dont un échantillon a été desséché, et un autre calciné : les quantités de sodium correspondantes ont été de 112 microgrammes, et de 116 microgrammes.

CHAPITRE II

FORMATION ET ISOLEMENT DU SEL DE STRENG

Les cendres sont lessivées à l'eau distillée froide, après un broyage minutieux destiné à libérer le sodium des amas de cristaux de phosphate tricalcique, insoluble. Par des lavages et filtration successifs, on obtient, en ballon jaugé de 25 cc., une solution limpide composée surtout de sulfates de sodium, potassium, calcium, avec peut-être quelques phosphates.

Un dosage, effectué afin de déterminer l'importance relative des phosphates solubles, par la méthode de Voy, après dissolution du phospho-molybdate d'ammonium dans une solution de soude, et titrage en retour par l'acide sulfurique, a permis de constater que dans 40 cc. du liquide de lavage filtré il n'y avait que 0,28 milligramme de phosphore ; ce qui correspond, dans les 2 cc. de la prise d'essai, à 0,014 milligramme seulement de phosphore, quantité réellement faible. C'est pourquoi, il ne semble pas utile de procéder à une déphosphoration avant l'addition du réactif.

On s'est assuré, en receuilant le contenu des coupelles correspondant à plusieurs échantillons, qu'il ne restait pas de sodium. Le traitement par l'eau bouillante des résidus, puis, après filtration, par le réactif de Kahane, n'a jamais permis la formation de quantités notables de sel de Streng.

On prélève 2 cc. de la solution, que l'on place dans un tube à centrifuger cylindro-conique dont le rayon du fond est suffisamment grand pour permettre des lavages complets : il faut pouvoir dissocier par simple agitation le culot de centrifugation. On ajoute 5 cc. du réactif de Kahane et laisse la précipitation, amorcée par agitation, s'effectuer, pendant une heure environ.

Dans 2 cc., il n'y a que $0,108 \times 0,134$ mg. de phosphore.

L'isolement du sel de Streng formé est effectué par centrifugations et lavages successifs. Les centrifugations doivent durer au minimum cinq minutes, pour assurer au culot une certaine solidité, évitant des pertes par entraînement avec les liquides de lavage. L'élimination de ces liquides est faite par aspiration à l'aide d'une très fine pipette à l'extrémité recourbée. Il ne faut pas désagréger le culot, ni même en approcher l'extrémité de la pipette : le liquide subsistant est très dilué lors des lavages successifs, et l'on évite ainsi des pertes parfois importantes. Un tube à centrifuger de 50 cc. est placé sur le circuit d'aspiration, il permet de recueillir les liquides de lavage, et de contrôler les pertes éventuelles. Les liquides employés sont, dans l'ordre :

- du réactif de Kahane : 2,5 cc. ;
- de l'alcool à 95° : 2,5 cc. ;
- de l'alcool à 95° saturé aux quatre cinquièmes d'acétate triple ;

selon la technique employée par M. Arnoux et Mlle J. Coulomb.

On ne peut, en effet, pas employer pour des lavages successifs l'alcool à 95° : après la disparition des acétates apportés par le réactif, c'est le sel de Streng qui est solubilisé, en quantités croissantes, comme le démontrent les colorations développées par les liquides de lavage en présence du réactif de H. Bénard et M. Tissier.

Enfin, on dissout le sel de Streng dans de l'eau distillée, et filtre sur papier. Cette filtration a pour but d'éliminer le phosphate d'uranyle qui aurait pu se former, en quantité d'ailleurs très faible. Par des lavages successifs du filtre on entraîne les traces de sel triple qui pourraient y subsister. La solution se trouve dans un ballon jaugé de 100 cc.

CHAPITRE III

RÉACTION COLORÉE

C'est le réactif de H. Bénard et M. Tissier qui est utilisé, en faible quantité, sur une solution d'acétate triple plus diluée que dans le procédé original. Pour un volume total de 100 cc., on n'emploie que 0,6 cc. du réactif, quantité suffisante, correspondant à 6 mg. de ferrocyanure de potassium, alors que l'acétate triple ne représente que 10 à 12 mg. environ. Il est permis de penser que la faible concentration des solutions augmente la stabilité de la coloration qui se développe. Après avoir ajouté le réactif, on complète à 100 cc.

CHAPITRE IV

PHOTOMÉTRIE

On effectue la mesure photométrique à l'électrophotomètre de Meunier.

On mesure ici l'absorption lumineuse due à une suspension de ferrocyanure d'uranyle. Seules les solutions vraies suivent rigoureusement la loi de Beer, mais des suspensions peuvent, dans certaines limites, la suivre, les absorptions étant alors proportionnelles aux concentrations. On peut effectuer la mesure en se référant soit à la courbe d'absorption, établie périodiquement, de façon précise, soit à un témoin. La loi de Beer ne serait d'ailleurs suivie que pour une lumière monochromatique, ce qui n'est pas le cas avec l'appareil de Meunier.

Etalonnage de l'appareil.

Etude de la courbe d'absorption.

L'expérimentation peut seule permettre de déterminer dans quelles conditions on pourra utiliser valablement la mesure électrophotométrique, si l'absorption, pour une concentration donnée, est constante ; car dans le cas des suspensions divers facteurs peuvent intervenir : température, proportion des réactifs en présence, temps de réaction. Il faut donc former un poids connu de sel triple, le mettre en solution, et, sur diverses dilutions, après coloration, mesurer les absorptions.

L'acétate triple fut obtenu par action du réactif de Kahane sur une solution de soude neutralisée par l'acide acétique; la filtration, les lavages, furent opérés sur un creuset de Gooch, taré. Le précipité fut pesé après dessiccation pendant trente minutes à 100°.

mis en solution dans l'eau distillée. On forma diverses solutions de concentrations croissantes, placées en ballons de 100 cc., auxquelles on appliqua la réaction colorée. On peut tirer de cette étude les conclusions suivantes :

- l'absorption lumineuse est maximum en lumière bleue (écran (49) ;

- pour une concentration donnée, elle croît assez rapidement pendant les premières heures qui suivent l'addition du réactif de H. Bénard et M. Tissier ; vers la douzième heure, on peut considérer qu'elle est stable, pour deux ou trois jours ;

- la stabilité de la coloration dépend de la concentration : il y a floculation pour environ 150 à 175 microgrammes de sodium dans 100 cc., et au-dessous de 40 microgrammes de sodium pour 100 cc., l'absorption n'est plus proportionnelle à la concentration ;

- entre 40 et 140 microgrammes de sodium dans 100 cc., la courbe d'absorption peut être assimilée à une droite, le coefficient d'extinction est très sensiblement constant ;

- l'absorption est constante pour une concentration donnée, dans des conditions identiques, à une unité près.

On peut donc se baser sur une mesure photométrique, et en déduire, grâce à la courbe d'absorption, la quantité de sodium correspondante.

Pratique de la mesure.

On l'effectue une douzaine d'heures après la coloration, en cuve de 1 centimètre d'épaisseur, avec l'écran bleu.

L'absorption étant connue, on se réfère à la courbe pour déterminer la concentration.

Valeur de la méthode.

La sensibilité en est grande : une division du tambour gradué de l'appareil de Meunier correspond à environ 0,69 microgramme de sodium en solution dans 100 cc.

Le seuil d'utilisation est peu important, voisin de 40 microgrammes de sodium dans 100 cc. de solution, soit 2,66 mg. de sel de Streng, dont l'isolement serait très délicat.

On peut estimer que la précision de la détermination photométrique est de l'ordre de 1 %.

Dans l'application de cette méthode au dosage du sodium dans le lait, les erreurs principales pourraient venir de la teneur assez

forte du lait en phosphates, donc de la formation de phosphate d'uranyle, et des pertes de précipité survenant au cours des lavages. Nous avons vu qu'après calcination, lavage des cendres et filtration de la liqueur de lavage, il y avait très peu de phosphates solubles ; la simple filtration, après dissolution de l'acétate triple, doit suffire à éliminer le phosphate d'uranyle formé. Les erreurs de mesure de volume sont d'importance secondaire par rapport aux erreurs par défaut survenant lors des lavages du précipité dont la masse est assez faible : sa compacité est augmentée avec la durée des centrifugations, et afin d'éviter les pertes, il est bien préférable de laisser du liquide au-dessus du cuot de centrifugation pour éviter de le désagréger. Nous pensons que l'on peut espérer obtenir une précision de 3 à 4 %.

Résultats.

- Dosage du sodium, portant sur un même échantillon de lait :
 mis en coupelle de platine 0,3135 g/l.
 mis en coupelle de silice 0,3225 g/l.

- Dosage effectué sur une solution de soude additionnée d'acide sulfurique :
 après dessiccation simple 112 microgrammes
 après dessiccation au rouge 116 microgrammes

— Justification de la méthode : nous avons effectué des dosages sur des volumes différents d'un même échantillon de lait, espérant retrouver des quantités de sodium proportionnelles. Les résultats obtenus ont été les suivants :

Volume en cc.	Poids du sodium	Indice correspondant
—	—	—
3	58	$\frac{58}{3} = 19,3$
5	115	$\frac{115}{5} = 23$
7	148	$\frac{148}{7} = 21$

Résultats cohérents à 8 % près.

Enfin, nous avons effectué des dosages sur des laits normaux ou non, trouvés suspects ou non par la méthode officielle de recherche des alcalins, provenant de la région lyonnaise.

Echantillons	Sodium trouvé en g/l.
Lait normal	0,285
—	0,330
—	0,307
—	0,302
—	0,313
—	0,275
—	0,322
—	0,282
—	0,320
—	0,301
—	0,278
—	0,309
—	0,305
—	0,410
Valeur moyenne	0,310
Lait suspect, à 13° Dornic	0,280
— alcalin	0,420-0,405
—	0,460
—	0,450
—	0,350
Colostrum	0,360
Lait de mammite	0,432

La courbe d'étalonnage de l'appareil a été obtenue avec une solution de sel de Streng contenant 417 mg. dans 500 cc., soit 12,54 microgrammes de sodium par centimètre cube. Cette solution servit à réaliser des solutions de sel de Streng de concentrations croissantes, auxquelles on appliqua la réaction colorée.

Volume de la solution initiale	Quantité de sodium en microgrammes dans 100 cc.	Absorptions, en unités, de l'appareil de Meunier
0,5	6,27	32
1	12,54	37
2	25,08	59,5
3	37,62	71
4	50,16	94
5	62,70	115
6	75,24	133
7	87,78	152
8	100,32	169
9	112,86	186
10	125,40	204
11	137,94	219
12	150,48	238
13	163,02	246
14	175,64	251

CONCLUSIONS

I. — Pour doser le sodium du lait nous avons utilisé une méthode colorimétrique dérivée de celle de H. Bénard et M. Tissier. Elle met à profit la précision et la sensibilité de l'électrophotomètre de Meunier.

II. — La destruction de la matière organique par calcination en présence d'acide sulfurique nous a donné les meilleurs résultats.

III. — Le lait de grand mélange contient en moyenne 0 gr. 31 de sodium par litre. Ce chiffre est inférieur à celui qu'avaient donné Barthe et Dufilho.

IV. — La méthode que nous avons utilisée permettrait à un laboratoire suffisamment équipé de contrôler avec une bonne précision l'addition au lait de substances alcalines (sels de sodium).

V. — Il semble que la teneur maxima de 0 gr. 5/l. au delà de laquelle on conclut habituellement à la fraude constitue une limite très large, en regard des chiffres que nous avons établis pour les laits normaux.

Le Directeur
de l'Ecole Vétérinaire de Lyon,
JUNG.

Le Professeur
de l'Ecole Vétérinaire de Lyon,
TAPERNOUX.

Le Doyen,
J.-A. HERMANN.

Le Président de la Thèse,
GABRIELLE.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 4 Février 1953.

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université,
André ALLIX.

BIBLIOGRAPHIE

1. ALLEN (F.), WEILAND (H.) et HILLE (E.). — Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenk., 1933, 32A, 129-140.
2. ARNOLD et PRAY. — Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1943, 15, 294.
3. ARNOUX (M.) et Mlle COULOMB (J.). — Bull. Soc. Chim. Biol., 1941, 1209.
4. BARRENSCHEEN (H.-K.) et Mlle MESSINER (L.). — Biochem. Zeit., 1927, 189, 308-313.
5. BARTHE (E.) et DUFILHO (L.). — C. R. Acad. Sc., 1926, 182, 1470.
— Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, 1926, 3, 162.
— Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, 1926, 4, 218.
— Le Lait, 1928, 8, 97.
6. BÉNARD (H.) et TISSIER (M.). — C. P. Soc. Biol., 1928, 99, 1144.
7. BLANCHETIÈRE (A.). — Bull. Soc. Chim., 1923, 33, 807.
8. BOUGAULT (J.) et CATTELAÏN (E.). — Bull. Soc. Chim. Biol., 1932, 14, 275.
9. BUTTLER (A.-M.) et TUTHILL (E.). — Journ. of Biol. Chem., 1931, 93, 171.
10. CALEY (E.-C.) et FOULK (W.-M.). — Journ. Am. Chem. Soc., 1929, 51, 1664.
11. CARRUTHERS (C.). — Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1943, 15, 75-71.
12. CHARLOT et BÉZIER. — Précis d'analyse minérale (2^e édition).
13. COLLINS (G.-W.). — Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1931, 3, 291.
14. COMMÉNY. — Thèse Doct. Vét., Lyon, 1923.
15. DARUELL (M.-G.) et WALKER (B.-S.). — Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1940, 12, 242.
16. DOBBINS (J.-T.) et BYRD (P.-M.). — Journ. Am. Chem. Soc., 1931, 53, 3288-3291.

17. DUFFENBACH (O.-S.), WILEY (F.-H.) et OWENS (J.-S.). — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1935, 7, 10-43.
18. ELIAS (A.). — *Annales Assoc. Quim. Argentina*, 1935, 23, 1-3.
19. ERB (R.). — *Zeit. Krystallog.*, 1891, 19, 234.
20. ERNST (E.) et BARASITS (I.). — *Biochem. Zeit.*, 1929, 209, 438-446.
21. EWING (D.-T.) et WILSON. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, 2105.
22. FELDSKIN (P.) et WARD (A.-M.). — *Chem. Analyst.*, 1931, 56, 245-248.
23. FISKE (C.-H.). — *Journ. of Biol. Chem.*, 1921, 47, 59-68.
24. FRESENIUS (R.). — *Traité d'Analyse chim. quantit.* (Savy), 1891.
25. GÉRARD. — *Thèse Doct. Sciences*, Paris, 1912.
26. GRAHAM CHEN. — *J. Lab. Clin. Méd.*, 1936, 21, 1198-1202.
27. CRABAR (P.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1929, 11, 58.
28. CROTH (R.). — *Chem. Crystallog.*, 3, 88.
29. HERBAIN (M.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1948, 30, 231.
30. HOFFMANN (W.-S.) et OSGOOD (B.). — *J. Biol. Chem.*, 1931, 93, 171.
31. JANSEN (W.-M.), HEYER (J.), RICHTER (C.). — *Z. Physik. Chem. A.*, 1934, 168, 257-273.
32. JENDRASSIK (L.) et HOLASZ (M.). — *Biochem. Zeit.*, 1938, 298, 74-80.
33. KAHANE (E.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 47, 382.
— *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 53, 555-563.
34. KAHANE (E.) et DUMONT (R.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1932, 17, 1257.
35. KOLTHOFF (I.-M.). — *Pharm. Weekbl.*, 1923, 60, 1251.
— *Zeit. Anal. Chem.*, 1927, 70, 397-400.
36. KOLTHOFF (I.-M.) et LINGANE (J.-J.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 1871-1876.
37. KRAMER (B.) et GITTLEMAN (I.). — *J. Biol. Chem.*, 1924, 50, 353-360.
38. KRAMER (B.) et HOPKINS (J.). — *J. Biol. Chem.*, 1920, 41, 263-274.
39. KRAMER (B.), TISDALL (F.) et HOPKINS (J.). — *J. Biol. Chem.*, 1921, 46, 223-232.
40. KRASSILCHIK (A.). — *C. R. Acad. Sciences*, 1936, 203, 78-80.
41. LANG (R.) et MÜCK (G.). — *Z. Anal. Chem.*, 1933, 93, 100-102.
42. LAUDAT (M.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1928, 10, 757-769.

43. LECLÈRE (M.-A.). — J. Pharm. et Chim., 1938, 28, 156-158.
 44. LINDSAY (F.-K.), BRAITHWATER (D.-G.), D'AMICO (J.-S.). — Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1946, 18, 101-103.
 45. Mac CORMICK (D.-R.) et CARLSON (W.-E.). — Chem. Analyst., 1942, 31, 15.
 46. MALYAROV (K.-L.) et YODENITCH (T.). — Zavodskaya Laborator., 1934, 3, 904.
 47. MEYERFELD (J.). — Zeit. Anal. Chem., 1925, 67, 150-151.
 48. MIHOLIC (S.-S.). — Bull. Acad. de Zagreb, 1920, 16-23.
 49. MÜLLER (H.). — Helvet. Chem. Act., 1923, 6, 1152-1161.
 50. MUNTONI (F.). — Ann. Chim. App., 1940, 30, 278-283.
 51. NAU (A.). — Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, 1927, 65, 67-76.
 52. NEIDIG (R.-E.) et BOLLEN (W.-B.). — Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1927, 19, 154-156.
 53. ORATOV (A.-P.). — J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1928, 60, 661.
 54. PETERS et VAN SLYKE. — Quantitative Clinical Chemistry, 726-740.
 55. POLICARD (A.) et PELLET (D.). — C. R. Soc. Biol., 1928, 85-99.
 56. POUD (W.-E.). — Chem. Analyst., 1930, 2, 11-14.
 57. PORCHER (Ch.). — Le Lait, 1923, 1, 11-97-108.
 58. POULSSON (L.-T.). — Biochem. Zeit., 1928, 193, 423-425.
 59. LADZY (M.-K.) et WOODS (Ch.-E.). — J. Inst. Petroleum Techn., 1933, 19, 845-862.
 60. RAMMELSBERG (C.). — Annal. Physik., 24, 315.
 61. REMY (H.) et SIEGMUND (R.). — Zeit. Anal. Chem., 1933, 93, 321-331.
 62. RICHTER (M.) et QUITTNER. — Biochem. Zeit., 1922, 133, 417-431.
 63. ROCHAIX (Ch.) et TAPERNOUX (A.). — Le lait et ses dérivés.
 64. SCHOORL (N.). — Pharm. Weekbl., 1926, 53, 555-560.
 65. SCHWARTZ (R.). — Helvet. Chim. Act., 1920, 3, 330-346.
 66. STRENG. — Zeit. Anal. Chem., 1884, 23, 115.
 67. TAO CHEN CHANG et CHAO LUN TUNG. — Science Quart. Nat. Univ. Péking, 1934, 4, 185-188.
 68. WINKLER (L.-W.). — Pharm. Zenthrhalbe, 1925, 66, 669-679.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9
PREMIÈRE PARTIE.	
Généralités. Rappel historique.....	11
Le sel de Streng. Son obtention. Son isolement.....	17
Composition du lait. Conséquences sur le dosage du sodium dans celui-ci	21
Protocoles de dosage utilisant un acétate triple.....	27
SECONDE PARTIE.	
Principe	33
Destruction des matières organiques.....	35
Formation et isolement du sel de Streng.....	37
Réaction colorée	39
Photométrie	41
CONCLUSIONS	47
BIBLIOGRAPHIE	49
